

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月 3日  
Date of Application:

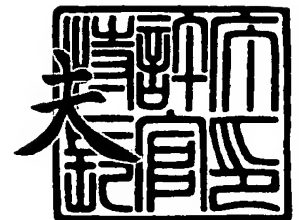
出願番号 特願2003-055359  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-055359]

出願人 株式会社村田製作所  
Applicant(s):

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3105622



【書類名】 特許願

【整理番号】 102121

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12  
H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 中村 友幸

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 加藤 成

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 武藤 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 佐野 晴信

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

**【代理人】****【識別番号】** 100085143**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小柴 雅昭**【電話番号】** 06-6779-1498**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 040970**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界および三重点とを備え、

前記結晶粒子として、 $ABO_3$ （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子とを備え、

前記三重点のうち、80%以上の個数の三重点については、その断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下である、誘電体セラミック。

【請求項 2】 前記ペロブスカイト型化合物粒子におけるCaの濃度は、前記 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型化合物のA元素中の1～20モル%である、請求項 1 に記載の誘電体セラミック。

【請求項 3】 R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）を含む酸化物をさらに含み、前記Rおよび前記Mの濃度は、前記 $ABO_3$  100モルに対して、それぞれ、元素に換算して、0.01～1.5モルおよび0.1～2モルとされる、請求項 1 または 2 に記載の誘電体セラミック。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載の誘電体セラミックを製造する方法であって、

$ABO_3$ （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされるペロブスカイト型化合物を作製する工程と、

少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物を作製する工程と、

前記ペロブスカイト型化合物と前記結晶性酸化物とを混合した配合物を得る工程と、

前記配合物を焼成する工程と  
を備える、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 5】 前記配合物を得る工程は、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）を含む酸化物をさらに混合する工程を備える、請求項 4 に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 6】 前記配合物を得る工程は、焼結助剤をさらに混合する工程を備える、請求項 4 または 5 に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 7】 積層された複数の誘電体セラミック層および複数の前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、前記内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層が、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。

【請求項 8】 前記内部電極は、卑金属を含む、請求項 7 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 9】 前記外部電極は、卑金属を含む、請求項 7 または 8 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の薄層化を有利に図り得る

ようにするための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

【0003】

まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 $\text{BaTiO}_3$  を主成分とするものが用いられる。

【0004】

次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

【0005】

次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

【0006】

次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

【0007】

このようにして、積層コンデンサが完成される。

【0008】

上述した内部電極のための導電材料として、近年、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低くするため、たとえばニッケルまたは銅のような比較的安価な卑金属を用いることが多くなっている。しかしながら、卑金属を

もって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、中性または還元性雰囲気中での焼成を適用しなければならず、そのため、積層セラミックコンデンサにおいて用いられる誘電体セラミックは、耐還元性を有していなければならない。

#### 【0009】

上述のような耐還元性を有する誘電体セラミックであって、これをもって構成した積層セラミックコンデンサの容量温度特性が J I S 規格の B 特性を満足するものとして、たとえば、 $\text{BaTiO}_3$  を主成分とし、これに希土類元素の酸化物や Mn、Fe、Ni、Cu などの酸化物および焼結助剤などを添加したものが用いられている。

#### 【0010】

このような誘電体セラミックに関して、たとえば特開平 5-9066 号公報（特許文献 1）、特開平 11-302071 号公報（特許文献 2）および特開 2000-58377 号公報（特許文献 3）では、高い誘電率を有し、高温負荷寿命が長い、誘電体セラミックの組成が提案されている。

#### 【0011】

また、誘電体セラミックの構造および組織に着目すると、特開平 6-5460 号公報（特許文献 4）、特開 2001-220224 号公報（特許文献 5）および特開 2001-230149 号公報（特許文献 6）では、いわゆるコアシェルの構造の誘電体セラミックが提案されている。

#### 【0012】

また、特開平 9-270366 号公報（特許文献 7）においては、セラミックの粒界構造を制御することにより、高い誘電率と優れた絶縁性とを有するようにされた誘電体セラミックが提案されている。

#### 【0013】

また、特開平 10-74666 号公報（特許文献 8）では、セラミックの偏析相の大きさを制御することにより、優れた信頼性を有するようにされた誘電体セラミックが提案されている。

#### 【0014】

## 【特許文献 1】

特開平 5-9066 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 11-302071 号公報

## 【特許文献 3】

特開 2000-58377 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 6-5460 号公報

## 【特許文献 5】

特開 2001-220224 号公報

## 【特許文献 6】

特開 2001-230149 号公報

## 【特許文献 7】

特開平 9-270366 号公報

## 【特許文献 8】

特開平 10-74666 号公報

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサについても、小型化かつ大容量化の傾向が顕著になってきている。積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図る有効な手段として、誘電体セラミック層の薄層化が挙げられる。誘電体セラミック層の厚みは、商品レベルでは  $2\mu\text{m}$  以下、実験レベルでは  $1\mu\text{m}$  以下となってきた。

## 【0016】

しかしながら、前述した特許文献 1 に記載された誘電体セラミックは、高い電気絶縁性を示すものの、誘電体セラミック層を薄層化したとき、具体的には、 $5\mu\text{m}$  以下、特に  $3\mu\text{m}$  以下というように薄層化したときの信頼性に関しては、必ずしも、市場の要求を十分満たし得るものではない。



## 【0017】

同様に、特許文献2および3に記載される誘電体セラミックも、誘電体セラミック層が厚み $2\mu\text{m}$ 以下というように薄層化されるに従って、容量温度特性および信頼性が悪化するという問題がある。

## 【0018】

また、特許文献4、5および6に記載される、いわゆるコアシェル型の誘電体セラミックも、誘電体セラミック層の薄層化に従って、信頼性が低下するという問題もある。

## 【0019】

また、特許文献7に記載の誘電体セラミックは、 $\text{BaTiO}_3$ などの主成分に添加する添加剤を、焼成過程において熔融させるため、主成分と添加剤との反応が不安定であり、特に誘電体セラミック層を薄層化した際の信頼性を安定して確保できないという問題がある。

## 【0020】

また、特許文献8に記載の誘電体セラミックは、誘電体セラミック層が薄層化されるに従って、具体的には $3\mu\text{m}$ 以下に薄層化されたとき、信頼性が低下するという問題がある。また、 $\text{Li}$ および $\text{B}$ （ホウ素）といった揮発成分を多く含むため、誘電体セラミック層が薄層化された場合、信頼性を含めた電気的特性の安定性に問題が生じる。

## 【0021】

以上のようなことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に対応することを目的として、誘電体セラミック層を薄層化した場合、直流定格電圧を薄層化する前と同じにすると、誘電体セラミック層の1層あたりに印加される電界強度が大きくなるため、信頼性が著しく低下してしまう。

## 【0022】

そこで、誘電体セラミック層を薄層化しても、信頼性に優れた、積層セラミックコンデンサを提供することができる、誘電体セラミックの実現が望まれるところである。

## 【0023】

この発明の目的は、上述のような要望を満たし得る、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとすることである。

#### 【0024】

##### 【課題を解決するための手段】

本件発明者は、上述の課題を解決するための研究を行なった結果、三重点の大きさと、本来、三重点に存在する成分の状態とを制御することが重要であることを見出した。

#### 【0025】

通常、三重点は、たとえば特許文献7に記載されるように、非晶質であることが多く、ここには、余剰となったBaなどのアルカリ土類元素やSiなどが存在し、 $10\text{ nm}^2$ 以上の断面積となっている。 $\text{ABO}_3$ ペロブスカイト型化合物の焼結体において、 $\text{ABO}_3$ ペロブスカイト型化合物とは異なる、上述のような $10\text{ nm}^2$ 以上の非晶質の存在は、信頼性の低下につながるということがわかった。

#### 【0026】

他方、Baなどのアルカリ土類元素やSiなど含む化合物は、結晶性粒子として存在した場合、信頼性の向上に寄与することを見出した。

#### 【0027】

これらの知見に基づいて、研究を進めた結果、次のような特徴的構成を備える誘電体セラミックに係る発明をなすに至ったものである。

#### 【0028】

すなわち、この発明に係る誘電体セラミックは、結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界および三重点とを備え、結晶粒子として、 $\text{ABO}_3$ （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子とを備え、上記三重点のうち、80%以上の個数の三重点については、その断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下であることを特徴としている。

## 【0029】

なお、本件明細書において、「結晶粒界」とは、2つの結晶粒子により形成される領域を指し、「三重点」とは、3つ以上の結晶粒子により形成される領域を指している。

## 【0030】

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、ペロブスカイト型化合物粒子におけるCaの濃度は、 $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物のA元素中の1～20モル%であることが好ましい。

## 【0031】

また、この発明に係る誘電体セラミックは、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）を含む酸化物をさらに含むことが好ましい。この場合には、RおよびMの濃度は、 $ABO_3$  100モルに対して、それぞれ、元素に換算して、0.01～1.5モルおよび0.1～2モルとされることが好ましい。

## 【0032】

この発明は、また、上述のような誘電体セラミックを製造する方法にも向けられる。

## 【0033】

すなわち、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、 $ABO_3$ （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされるペロブスカイト型化合物を作製する工程と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物を作製する工程と、これらペロブスカイト型化合物と結晶性酸化物とを混合した配合物を得る工程と、この配合物を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

## 【0034】

上記配合物を得る工程において、必要に応じて、R（Rは、La、Ce、Pr

、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。) およびM (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。) を含む酸化物をさらに混合してもよい。

#### 【0035】

また、上記配合物を得る工程において、必要に応じて、焼結助剤をさらに混合してもよい。

#### 【0036】

この発明は、さらに、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

#### 【0037】

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、積層された複数の誘電体セラミック層および複数の誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極とを備えるもので、誘電体セラミック層が、上述のような誘電体セラミックからなることを特徴としている。

#### 【0038】

上述の積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極が卑金属を含む場合や、外部電極が卑金属を含む場合において、この発明が特に有利に適用される。

#### 【0039】

##### 【発明の実施の形態】

図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

#### 【0040】

積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4および5とをもって構成される。内部電極4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成

されるが、積層体 2 の一方の端面 6 にまで引き出される内部電極 4 と他方の端面 7 にまで引き出される内部電極 5 とが、積層体 2 の内部において交互に配置されている。

#### 【0041】

積層体 2 の外表面上であって、端面 6 および 7 上には、導電性ペーストを塗布し、次いで焼き付けることによって、外部電極 8 および 9 がそれぞれ形成されている。また、外部電極 8 および 9 上には、必要に応じて、第 1 のめっき層 10 および 11 がそれぞれ形成され、さらにその上には、第 2 のめっき層 12 および 13 がそれぞれ形成されている。

#### 【0042】

このようにして、積層セラミックコンデンサ 1 において、複数の内部電極 4 および 5 は、積層体 2 の積層方向に互いに重なり合った状態で形成され、それによって、隣り合う内部電極 4 および 5 間で静電容量を形成する。また、内部電極 4 と外部電極 8 とが電氣的に接続されるとともに、内部電極 5 と外部電極 9 とが電氣的に接続され、それによって、これら外部電極 8 および 9 を介して、上述の静電容量が取り出される。

#### 【0043】

誘電体セラミック層 3 は、この発明の特徴となる、次のような誘電体セラミックから構成される。

#### 【0044】

すなわち、結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界および三重点とを備え、結晶粒子として、 $ABO_3$  (A は、Ba および Ca、または Ba、Ca および Sr であり、B は、Ti、または Ti ならびにその一部が置換された Zr および Hf の少なくとも 1 種である。) で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子と、少なくとも Ba、Ti および Si を含む結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子とを備え、上記三重点のうち、80% 以上の個数の三重点については、その断面積が  $8\text{ nm}^2$  以下であることを特徴とする、誘電体セラミックから誘電体セラミック層 3 が構成される。

#### 【0045】

上述した条件を満足しない場合には、高温負荷寿命試験などにおいて、優れた信頼性を示さないという不都合を招く。

#### 【0046】

好ましくは、上述の誘電体セラミックに含まれるペロブスカイト型化合物粒子におけるCaの濃度は、 $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物のA元素中の1～20モル%となるようにされる。

#### 【0047】

上述した条件を満足すると、誘電体セラミックの誘電率を高く維持することができる。

#### 【0048】

また、誘電体セラミックは、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）を含む酸化物をさらに含み、これらRおよびMの濃度は、 $ABO_3$  100モルに対して、それぞれ、元素に換算して、0.01～1.5モルおよび0.1～2モルとされることが好ましい。

#### 【0049】

上述した濃度をもってRおよびMが含まれることにより、高い誘電率を維持しながら、さらなる信頼性の向上を図ることができる。

#### 【0050】

次に、誘電体セラミックないしは図1に示した積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。

#### 【0051】

まず、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックの原料粉末が用意される。この原料粉末は、以下のようにして作製されることが好ましい。

#### 【0052】

すなわち、所望のA（Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrである。）およびB（Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZr

およびHfの少なくとも1種である。)を選択するとともに、これらの含有量を所望のように選択し、 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型化合物が作製される。

#### 【0053】

他方、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物が作製される。この酸化物には、アルカリ土類元素や遷移金属元素などの元素が添加されてもよい。この酸化物が結晶性であることを確認するには、たとえばX線回折法(XRD)を用いればよい。

#### 【0054】

次に、上述したペロブスカイト型化合物と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物とが混合され、さらに、必要に応じて、前述のR(La等)およびM(Mn等)を含む酸化物ならびにSiなどを含む焼結助剤などの化合物が混合される。そして、このようにして得られた配合物が誘電体セラミックの原料粉末とされる。

#### 【0055】

このように作製された原料粉末を用い、これを後述するように成形しかつ焼成することによって、結晶粒子として、 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子とを備え、三重点のうち、80%以上の個数の三重点については、その断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下である、誘電体セラミックを容易に得ることができる。

#### 【0056】

これは、本来余剰となり三重点に集まろうとする成分が、焼成過程において、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物に吸収されるため、三重点が非常に小さいものになるためであると考えられる。

#### 【0057】

なお、上記のような原料作製プロセスによる場合だけでなく、たとえば、焼成条件の調整によっても、前述のような条件を満足する誘電体セラミックを得ることができる。

**【0058】**

次に、上述のようにして得られた誘電体セラミックのための原料粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、スラリーが作製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層3となるセラミックグリーンシートが成形される。

**【0059】**

次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極4または5となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。この導電性ペースト膜は、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。なお、内部電極4および5は、スクリーン印刷法のような印刷法によるほか、たとえば、蒸着法、めっき法などによって形成されてもよい。

**【0060】**

次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成した複数のセラミックグリーンシートが積層されるとともに、これらセラミックグリーンシートを挟むように、導電性ペースト膜が形成されないセラミックグリーンシートが積層され、圧着された後、必要に応じてカットされることによって、積層体2となるべき生の積層体が得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

**【0061】**

次いで、生の積層体は、還元性雰囲気中において焼成される。これによって、図1に示すような焼結後の積層体2が得られ、積層体2において、前述のセラミックグリーンシートが誘電体セラミック層3を構成し、導電性ペースト膜が内部電極4または5を構成する。

**【0062】**

次いで、内部電極4および5の露出した各端縁にそれぞれ電氣的に接続されるように、積層体2の端面6および7上に、それぞれ、外部電極8および9が形成される。

**【0063】**



外部電極 8 および 9 の材料としては、内部電極 4 および 5 と同じ材料を用いることができるが、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども使用可能であり、また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラス、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスなどからなるガラスフリットを添加したものも使用可能である。積層セラミックコンデンサ 1 の用途、使用場所などを考慮に入れて適当な材料が選択される。

#### 【0064】

また、外部電極 8 および 9 は、通常、上述のような導電性金属の粉末を含むペーストを、焼成後の積層体 2 の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体 2 を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

#### 【0065】

その後、外部電極 8 および 9 上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第 1 のめっき層 10 および 11 を形成する。そして、この第 1 のめっき層 10 および 11 上に、半田、錫などのめっきを施し、第 2 のめっき層 12 および 13 を形成する。なお、外部電極 8 および 9 上に、このようなめっき層 10～13 のような導体層を形成することは、積層セラミックコンデンサ 1 の用途によっては省略されることもある。

#### 【0066】

以上のようにして、積層セラミックコンデンサ 1 が完成される。

#### 【0067】

なお、誘電体セラミックの原料粉末の作製や、積層セラミックコンデンサ 1 のその他の製造工程のいずれかの段階において、Na 等が不純物として混入する可能性があるが、このような不純物の混入は、積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性上、問題となることはない。

#### 【0068】

また、内部電極 4 および 5 の材料として、前述したように、ニッケルまたは銅が用いられることが好ましい。このような場合、積層セラミックコンデンサ 1 を得るための焼成工程などにおいて、内部電極 4 および 5 に含まれる成分が、誘電

体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックの結晶粒子内または結晶粒界に拡散して存在する可能性があるが、このことは、積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性上、問題となることはない。

#### 【0069】

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

#### 【0070】

##### 【実験例】

##### (実験例 1)

実験例 1 は、表 1 に示すように、主成分として、Ba、Ca および Ti を含む  $ABO_3$  が  $(Ba_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$  の組成を有するものを用い、添加成分として、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$  および  $SiO_2$  または Ba-Ti-Si-O の結晶性酸化物を用い、この発明の範囲内にある実施例 1-1 および 1-2 ならびにこの発明の範囲外にある比較例 1-1 および 1-2 を評価しようとするものである。

#### 【0071】

##### 1. 誘電体セラミック原料粉末の作製

##### (1) 実施例 1-1

まず、主成分の出発原料として、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$  および  $TiO_2$  を準備して、 $(Ba_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$  の組成となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、 $1050^\circ\text{C}$  で熱処理することによって、 $(Ba_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$  を得た。この平均粒径は  $0.3\mu\text{m}$  であった。

#### 【0072】

他方、添加成分を得るため、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$  および  $SiO_2$  を、9:1:10 のモル比になるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、 $1000^\circ\text{C}$  で熱処理することによって、Ba-Ti-Si-O の結晶性酸化物を得た。この酸化物が結晶性であることを、XRD で確認した。また、この平均粒径は  $0.15\mu\text{m}$  であった。

#### 【0073】

次に、上記  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  と  $\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{O}$  結晶性酸化物とを、表 1 に示すように、重量比で 98 : 2 となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合することにより、実施例 1-1 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0074】

##### (2) 実施例 1-2

上記実施例 1-1 の場合と同様の方法によって、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  および  $\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{O}$  結晶性酸化物を得た後、これら  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  と  $\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{O}$  結晶性酸化物とを、表 1 に示すように、重量比で 95 : 5 となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合することにより、実施例 1-2 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0075】

##### (3) 比較例 1-1

比較例 1-1 は、実施例 1-1 に対応するものである。

#### 【0076】

実施例 1-1 の場合と同様の方法により、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  を得た。

#### 【0077】

次に、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  を準備し、実施例 1-1 における  $\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{O}$  結晶性酸化物と同じ組成となるように秤量した。そして、上記  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  と  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  の混合物とが、表 1 に示すように、重量比で 98 : 2 となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合することにより、比較例 1-1 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0078】

##### (4) 比較例 1-2

比較例 1-2 は、実施例 1-2 に対応するものである。

#### 【0079】

実施例 1-2 の場合と同様の方法により、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  を得

た。

【0080】

次に、比較例 1-1 の場合と同様に、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  を秤量し、上記 ( $\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07}$ )  $\text{TiO}_3$  と  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  の混合物とが、表 1 に示すように、重量比で 95 : 5 となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合することにより、比較例 1-2 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

【0081】

【表 1】

	主成分		添加成分	
	組成	重量比(重量%)	組成	重量比(重量%)
実施例 1-1	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	98	Ba-Ti-Si-O 結晶性酸化物	2
実施例 1-2	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	95	Ba-Ti-Si-O 結晶性酸化物	5
比較例 1-1	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	98	BaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> 混合物	2
比較例 1-2	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	95	BaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> 混合物	5

## 【0082】

## 2. 積層セラミックコンデンサの作製

次に、上述の実施例 1-1 および 1-2 ならびに比較例 2-1 および 2-2 の各々に係る誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラル系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加え、ボールミルを用いた湿式混合を実施すること

によって、セラミックスラリーを作製した。

【0083】

次に、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によって、焼成後の誘電体セラミック層の厚みが $1.5\mu\text{m}$ になるような厚みをもってシート状に成形し、矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0084】

次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

【0085】

次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

【0086】

次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において $300^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧 $10^{-10}\text{MPa}$ の $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において、 $1200^{\circ}\text{C}$ の温度にて2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

【0087】

次いで、積層体の両端面上に、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 系のガラスフリットを含有するとともに銅を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において $800^{\circ}\text{C}$ の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0088】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅 $1.2\text{mm}$ 、長さ $2.0\text{mm}$ および厚さ $1.0\text{mm}$ であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは、 $1.5\mu\text{m}$ であった。また、有効誘電体セラミック層の数は100であり、1層あたりの対向電極面積は $1.4\text{mm}^2$ であった。

【0089】

3. 誘電体セラミックの構造および組成分析

実施例 1-1 および 1-2 ならびに比較例 1-1 および 1-2 の各々に係る積層セラミックコンデンサについて、その誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの断面に現れた任意の結晶粒子について、TEM-EDX によって組成分析した。

【0090】

その結果、結晶粒子が、 $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子ではなく、少なくとも Ba、Ti および Si を含む酸化物からなる粒子である場合には、TEM の電子線回折によって、その粒子が結晶性であるかどうかを確認した。そして、TEM 観察により、任意の 20 個の三重点を画像解析処理し、それぞれの断面積を求めた。

【0091】

このようにして求めた誘電体セラミックの構造および組成分析結果が表 2 に示されている。

【0092】

【表 2】

	結晶粒子		8nm <sup>2</sup> 以下の三重点
実施例1-1	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	Ba-Ti-Si-O結晶性酸化物	90%
実施例1-2	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	Ba-Ti-Si-O結晶性酸化物	90%
比較例1-1	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	-	70%
比較例1-2	(Ba <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.07</sub> )TiO <sub>3</sub>	-	35%

## 【0093】

表2において、「結晶粒子」の欄に「Ba-Ti-Si-O結晶性酸化物」と表示されているのは、Ba-Ti-Si-O結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子が存在していたことを示している。

## 【0094】

また、表2において、「8nm<sup>2</sup>以下の三重点」の欄には、その断面積が8nm<sup>2</sup>以下である三重点の個数の割合を示している。

## 【0095】

前述したTEM-EDXによる分析の結果、実施例1-1および1-2による



誘電体セラミック中には、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子と  $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子とが存在し、三重点では、結晶粒子の接合が非常に良好であり、明瞭な余剰成分の「たまり」が見られないことがわかった。

#### 【0096】

図2には、実施例1-1についてのTEM-明視野像をトレースして作成した図面が示されている。図2に示すように、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子21と  $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子22とが存在していることがわかる。なお、図示しないが、実施例1-2についても同様の結果が得られた。

#### 【0097】

また、実施例1-1についての  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子のTEM-EDXによる分析結果が図3に示され、 $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子のTEM-EDXによる分析結果が図4に示されている。なお、図示しないが、実施例1-2についても同様の結果が得られた。

#### 【0098】

これらに対して、比較例1-1および1-2では、表2に示すように、誘電体セラミック中に、 $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物が見られず、結晶粒子としては、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子のみが存在していた。

#### 【0099】

#### 4. 電気的特性の測定

また、前述のようにして得られた実施例1-1および1-2ならびに比較例2-1および2-2の各々に係る積層セラミックコンデンサの各種電気的特性を測定した。

#### 【0100】

まず、各積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの誘電率を、温度25℃、1kHz、および0.5V<sub>rms</sub>の条件下で測定した。

#### 【0101】

また、温度変化に対する静電容量の変化率を求めた。この温度変化に対する静電容量の変化率については、J I S 規格の B 特性すなわち 2 0 ℃での静電容量を基準とした - 2 5 ℃での変化率および 8 5 ℃での変化率と、E I A 規格の X 7 R 特性すなわち 2 5 ℃での静電容量を基準とした - 5 5 ℃での変化率および 1 2 5 ℃での変化率とを評価した。

#### 【 0 1 0 2 】

また、絶縁抵抗を、温度 2 5 ℃において、6 . 3 V の直流電圧を 6 0 秒間印加した後に測定し、その測定結果から C R 積を求めた。

#### 【 0 1 0 3 】

また、高温負荷寿命試験を実施した。高温負荷寿命試験は、温度 1 2 5 ℃において電界強度が 1 0 k V / mm になるように 1 5 V の電圧を印加しながら、その絶縁抵抗の経時変化を測定し、1 0 0 0 時間経過するまでに絶縁抵抗値が 2 0 0 k  $\Omega$  以下になった試料を不良と判定し、1 0 0 個の試料について、この不良が発生した試料数の比率（不良率）を求めたものである。

#### 【 0 1 0 4 】

以上の誘電率、容量温度特性、C R 積および高温負荷寿命試験不良率が、表 3 に示されている。

#### 【 0 1 0 5 】

【表 3】

	誘電率	容量温度特性(%)				CR積(ΩF)	高温負荷寿命試験不良率
		20℃基準		25℃基準			
		-25℃	85℃	-55℃	125℃		
実施例1-1	3900	-1.4	-8.6	-5	-13.4	3450	0/100
実施例1-2	2800	-1.2	-8.1	-3.4	-12.9	3200	0/100
比較例1-1	4300	-2.3	-8.1	-6.3	-14.3	3500	41/100
比較例1-2	4100	-1.8	-7.3	-5.4	-12.8	3450	58/100

【0106】

## 5. 評価

実施例1-1および1-2では、表2に示すように、結晶粒子として、(Ba<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.07</sub>)TiO<sub>3</sub>からなる結晶粒子とBa-Ti-Si-O結晶性酸化物からなる結晶粒子とを備え、かつ、断面積が8nm<sup>2</sup>以下である三重点の個数が90%であった。その結果、表3に示すように、実施例1-1および1-2によ

れば、高温負荷寿命試験において、不良を示した試料がなかった。

#### 【0107】

これに対して、比較例 1-1 および 1-2 では、表 2 に示すように、結晶粒子として、 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子のみが存在し、 $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子が存在せず、かつ、断面積が  $8\text{ nm}^2$  以下である三重点の個数が、それぞれ、70% および 35% であった。なお、その他の三重点のほとんどは、断面積が  $10\text{ nm}^2$  以上と大きく、非晶質であった。また、これら三重点の成分は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ti}$  および  $\text{Si}$  を含むものであった。その結果、表 3 に示すように、比較例 1-1 および 1-2 によれば、高温負荷寿命試験において信頼性が非常に低いものであった。

#### 【0108】

(実験例 2)

実験例 2 では、 $\text{ABO}_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子における  $\text{Ca}$  の濃度の好ましい範囲について評価しようとするものである。

#### 【0109】

まず、主成分の出発原料として、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{HfO}_2$  を準備して、表 4 の「主成分組成」の欄に示す各組成となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、 $1160^\circ\text{C}$  で熱処理し、表 4 に示すように、A サイトの  $\text{Ca}$  置換量が 0~22 モル% の範囲で変えられた種々の組成を有する主成分を得た。この平均粒径は  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  であった。

#### 【0110】

【表 4】

	主成分組成
実施例2-1	$(\text{Ba}_{0.985}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
実施例2-2	$(\text{Ba}_{0.945}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
実施例2-3	$(\text{Ba}_{0.895}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
実施例2-4	$(\text{Ba}_{0.845}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
実施例2-5	$(\text{Ba}_{0.795}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.20})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
実施例2-6	$(\text{Ba}_{0.775}\text{Sr}_{0.005}\text{Ca}_{0.22})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$
比較例2	$(\text{Ba}_{0.995}\text{Sr}_{0.005})(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$

## 【0111】

他方、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}$ および $\text{SiO}_2$ を、8.5:1:0.5:10のモル比になるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、950℃で熱処理することによって、 $\text{Ba-Ti-Ni-Si-O}$ の結晶性酸化物を得た。この酸化物が結晶性であることをXRDで確認した。また、この平均粒径は0.15 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0112】

次に、前述のようにして得られた主成分100モルに対して、焼結助剤としての $\text{SiO}_2$ を2モル加えるとともに、これら主成分および焼結助剤の合計と前述のようにして得られた $\text{Ba-Ti-Ni-Si-O}$ 結晶性酸化物とが重量比で99.9:0.1となるように、 $\text{Ba-Ti-Ni-Si-O}$ 結晶性酸化物を加え、これらをボールミルによって混合し、実施例2-1～2-6ならびに比較例2の各々に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

## 【0113】

次に、上述の実施例 2-1～2-6 ならびに比較例 2 の各々に係る誘電体セラミック原料粉末を用いて、実験例 1 の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製し、また、得られた積層セラミックコンデンサについて、その誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの構造および組成分析を行なうとともに、各種電気的特性を測定した。

【0114】

誘電体セラミックの構造および組成分析結果が表 5 に、電気的特性の測定結果が表 6 にそれぞれ示されている。

【0115】

【表 5】

	結晶粒子	8nm <sup>2</sup> 以下の 三重点
実施例2-1	(Ba <sub>0.985</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.01</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 90%
実施例2-2	(Ba <sub>0.945</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.05</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 90%
実施例2-3	(Ba <sub>0.895</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.10</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 95%
実施例2-4	(Ba <sub>0.845</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.15</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 90%
実施例2-5	(Ba <sub>0.795</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.20</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 90%
実施例2-6	(Ba <sub>0.775</sub> Sr <sub>0.005</sub> Ca <sub>0.22</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 85%
比較例2	(Ba <sub>0.995</sub> Sr <sub>0.005</sub> )(Ti <sub>0.99</sub> Zr <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	Ba-Ti-Ni-Si-O結晶性酸化物 90%

【0116】

【表 6】

	誘電率	容量温度特性(%)				CR積(ΩF)	高温負荷寿命試験不良率
		20℃基準		25℃基準			
		-25℃	85℃	-55℃	125℃		
実施例2-1	3800	-1.3	-5.3	-3.6	-12.5	3100	0/100
実施例2-2	3700	-0.8	-5.3	-2.9	-12.3	3100	0/100
実施例2-3	3600	-0.1	-4.8	-3.3	-11.9	3050	0/100
実施例2-4	3400	0.2	-5.1	-1.8	-12.2	3000	0/100
実施例2-5	3100	0.1	-4.9	-2.1	-11.8	2950	0/100
実施例2-6	2700	-0.1	-5.2	-1.9	-12.3	2800	0/100
比較例2	2300	-4.0	-6.5	-8.3	-14.2	2450	13/100

【0117】

まず、表5からわかるように、実施例2-1～2-6ならびに比較例2のいずれについても、結晶粒子として、 $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子と、 $Ba-Ti-Ni-Si-O$  結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子とを備えていた。また、実施例2-1～2-6ならびに比較例2のいずれについても、断面積が  $8 \text{ nm}^2$  以下の三重点の個数が8



0%であった。

#### 【0118】

また、実施例2-1～2-6では、表4に示すように、 $ABO_3$  で表わされる主成分原料におけるAサイトのCa置換量は1～22モル%の範囲で変えられている。その結果、表6に示すように、実施例2-1～2-6によれば、高温負荷寿命試験において不良が発生しなかった。しかしながら、実施例2-6では、表4に示すように、 $ABO_3$  で表わされる主成分原料において、Ca置換量が22モル%と多いため、表6に示すように、誘電率が若干低くなった。このことから、Ca置換量は、1～20モル%の範囲にあることが好ましいことがわかる。

#### 【0119】

他方、比較例2では、表4に示すように、 $ABO_3$  で表わされる主成分原料においてCaを置換していないため、表6に示すように、高温負荷寿命試験での信頼性が低く、また、誘電率も低くなった。

#### 【0120】

##### (実験例3)

実験例3は、R (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種) およびM (Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種) を含む酸化物の添加に関して評価しようとするものである。

#### 【0121】

まず、主成分の出発原料として、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $TiO_2$  および $ZrO_2$  を準備して、 $(Ba_{0.98}Ca_{0.02})(Ti_{0.995}Zr_{0.005})O_3$  の組成となるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、1150℃で熱処理し、 $(Ba_{0.98}Ca_{0.02})(Ti_{0.995}Zr_{0.005})O_3$  を得た。この平均粒径は0.25  $\mu m$ であった。

#### 【0122】

他方、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $MgO$ および $SiO_2$  を、8.0:1.0:0.5:0.5:0.5:1.0のモル比になるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、900℃で熱処理し、Ba-Sr-T

i-Mn-Mg-Si-Oの結晶性酸化物を得た。この酸化物が結晶性であることをXRDで確認した。また、この平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ であった。

#### 【0123】

次に、前述のようにして得られた( $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}$ )( $\text{Ti}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}$ ) $\text{O}_{3.100}$ モルに対して、表7に示した添加成分としての種々のRおよび種々のMを、この表の「組成比」の欄に示したモル比をもって加えるとともに、焼結助剤としての $\text{SiO}_2$ を2モル加え、さらに、前述のようにして得られたBa-Sr-Ti-Mn-Mg-Si-O結晶性酸化物を、主成分と添加成分としてのRおよびMと焼結助剤との合計99.9重量部に対して、重量比で0.1重量部となるように加え、次いで、ボールミルによって混合し、実施例3-1~3-19の各々に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0124】

【表 7】

	添加成分(R)		添加成分(M)	
	組成	組成比(モル比)	組成	組成比(モル比)
実施例3-1	Dy	0	Mn	1
実施例3-2	La	0.01	Ni	1
実施例3-3	Dy	0.6	Co	1
実施例3-4	Ce	1.5	Fe	1
実施例3-5	Dy	1.7	Mn	1
実施例3-6	Dy	1.0	Mn	0
実施例3-7	Pr	1.0	Cr	0.1
実施例3-8	Nd	1.0	Cu	0.5
実施例3-9	Sm	1.0	Mg	1
実施例3-10	Eu	0.6	Al	1.5
実施例3-11	Gd	1.0	Mo	2
実施例3-12	Dy	0.6	Mn	2.5
実施例3-13	Dy	1.0	W	1
実施例3-14	Y	1.0	V	1
実施例3-15	Yb	1.0	Mn	0.5
実施例3-16	Ho	1.0	Mn	1
実施例3-17	Er	1.0	Mn	1
実施例3-18	Tm	1.0	Mn	1
実施例3-19	Lu	1.0	Mn	1

## 【0 1 2 5】

次に、実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 9 の各々に係る誘電体セラミック原料粉末を用いて、実験例 1 の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製し、得られた積層セラミックコンデンサについて、その誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの構造および組成を分析するとともに、各種電気的特性を測定した。なお、高温負荷寿命試験については、実験例 1 の場合と同様の 1 0 0 0 時間の試験だけでなく、2 0 0 0 時間の試験も行なった。

## 【0 1 2 6】

誘電体セラミックの構造および組成分析の結果、実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 9 のいずれにおいても、結晶粒子として、 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Ti}_{0.995}\text{Zr}_{0.005})$

5)  $O_3$  からなる結晶粒子と、 $Ba-Sr-Ti-Mn-Mg-Si-O$ 系の結晶性酸化物からなる結晶粒子とが存在し、また、これらの存在比率については、前者が99.8%、後者が0.2%であった。

【0127】

また、断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下である三重点の個数の比率については、表8に示すような結果が得られた。

【0128】

【表8】

	8nm <sup>2</sup> 以下の三重点
実施例3-1	90%
実施例3-2	90%
実施例3-3	85%
実施例3-4	95%
実施例3-5	90%
実施例3-6	90%
実施例3-7	85%
実施例3-8	90%
実施例3-9	95%
実施例3-10	85%
実施例3-11	95%
実施例3-12	85%
実施例3-13	90%
実施例3-14	90%
実施例3-15	95%
実施例3-16	85%
実施例3-17	95%
実施例3-18	90%
実施例3-19	90%

【0129】

表8からわかるように、実施例3-1～3-19のいずれにおいても、断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下である三重点の個数の比率は80%以上であった。

【0130】

また、電氣的特性の評価結果は表 9 に示されている。

【0131】

【表 9】

	誘電率	容量温度特性(%)				CR積(ΩF)	高温負荷寿命試験不良率	
		20℃基準		25℃基準			1000時間	2000時間
		-25℃	85℃	-55℃	125℃			
実施例3-1	4000	-2.3	-7.6	-7.1	-14.8	2750	0/100	3/100
実施例3-2	4000	-1.9	-7.5	-6.5	-14.5	2700	0/100	0/100
実施例3-3	3800	-0.9	-6.5	-5.4	-13.7	2700	0/100	0/100
実施例3-4	3600	-0.1	-5.3	-2.3	-12.5	2700	0/100	0/100
実施例3-5	2800	0.4	-3.8	-2.3	-10.6	2400	0/100	0/100
実施例3-6	4100	-1.6	-7.4	-5.2	-14.1	3300	0/100	5/100
実施例3-7	3950	-1.1	-7.1	-4.5	-13.4	3200	0/100	0/100
実施例3-8	3900	-0.4	-6.5	-4.1	-13.1	2900	0/100	0/100
実施例3-9	3700	-0.1	-6.2	-3.5	-12.4	2700	0/100	0/100
実施例3-10	3650	0.2	-4.9	-1.5	-11.8	2550	0/100	0/100
実施例3-11	3500	1.1	-4.5	-1.7	-11.9	2400	0/100	0/100
実施例3-12	2900	1.5	-3.4	-1.5	-11.1	2250	0/100	0/100
実施例3-13	3800	-1.5	-6.7	-4.3	-12.5	2700	0/100	0/100
実施例3-14	3700	-1.2	-5.3	-3.8	-11.9	2700	0/100	0/100
実施例3-15	3800	-0.9	-6.5	-3.3	-12.9	2700	0/100	0/100
実施例3-16	3700	-0.6	-6.8	-2.8	-13.2	2750	0/100	0/100
実施例3-17	3750	-0.4	-7.2	-2.4	-13.8	2700	0/100	0/100
実施例3-18	3700	-1.2	-6.4	-3.5	-12.5	2700	0/100	0/100
実施例3-19	3800	-1.5	-6.1	-3.8	-11.9	2650	0/100	0/100

【0132】

まず、表 9 から、実施例 3-1～3-19 によれば、1000 時間の高温負荷寿命試験において優れた信頼性を示していることがわかる。さらに、2000 時

間の高温負荷寿命試験の結果を見ると、次のことがわかる。

【0133】

すなわち、添加成分であるRおよびMの添加量に関して、表7に示すように、主成分である $\text{ABO}_3$  100モルに対して、元素に換算して、Rが0.01～1.5モル、かつMが0.1～2モルの範囲にある実施例3-2～3-5および3-7～3-19によれば、表9に示すように、2000時間の高温負荷寿命試験においても、優れた信頼性を示すことがわかる。

【0134】

これに対して、表7に示すように、実施例3-1では、添加成分であるRを含まず、また、実施例3-6では、添加成分であるMを含んでいないため、表9に示すように、2000時間の高温負荷寿命試験の結果、実施例3-1では3個、実施例3-6では5個について不良が発生した。

【0135】

また、表7に示すように、主成分である $\text{ABO}_3$  100モルに対して、実施例3-5では、Rを、元素に換算して、1.5モルを超えて含有し、また、実施例3-12では、Mを、元素に換算して、2モルを超えて含有しているため、表9に示すように、他の試料に比べて、誘電率の低下が認められた。

【0136】

これらのことから、RおよびMを含有することが好ましく、また、それらの濃度については、 $\text{ABO}_3$  100モルに対して、元素に換算して、Rが0.01～1.5モルとなり、Mが0.1～2モルとなるように選ばれることが好ましいことがわかる。

【0137】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、これをもって構成される誘電体セラミック層を薄層化しても、積層セラミックコンデンサに対して、優れた信頼性を与えることができる。したがって、この誘電体セラミックを用いて積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成すれば、高い信頼性を有する積層セラミックコンデンサを実現することができるとともに、誘電体セ

ラミック層の薄層化による積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図ることができる。

#### 【0138】

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、ペロブスカイト型化合物粒子におけるCaの濃度が、 $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト型化合物のA元素中の1～20モル%の範囲に選ばれると、より優れた信頼性を与えることができるとともに、誘電率についても高く維持することができる。

#### 【0139】

また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、R (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種) およびM (Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種) を含む酸化物をさらに含み、これらRおよびMの濃度が、 $ABO_3$  100モルに対して、それぞれ、元素に換算して、0.01～1.5モルおよび0.1～2モルとされると、信頼性を一層向上させることができるとともに、誘電率を高く維持することができる。

#### 【0140】

次に、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法によれば、上述したようなこの発明に係る誘電体セラミックを容易かつ確実に製造することができる。

#### 【0141】

また、この発明に係る誘電体セラミックは、還元性雰囲気での焼成が可能であるので、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成したとき、内部電極材料として卑金属を有利に用いることができる。また、誘電体セラミック層の焼成と同時に、外部電極を焼成によって形成する場合には、外部電極材料として卑金属を有利に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

##### 【図2】

この発明の範囲内にある実施例 1 についての  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子 21 および  $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子 22 を示す TEM-明視野像をトレースして作成した図である。

【図 3】

図 2 に示した  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子 21 についての TEM-EDX による組成分析結果を示す図である。

【図 4】

図 2 に示した  $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子 22 についての TEM-EDX による組成分析結果を示す図である。

【符号の説明】

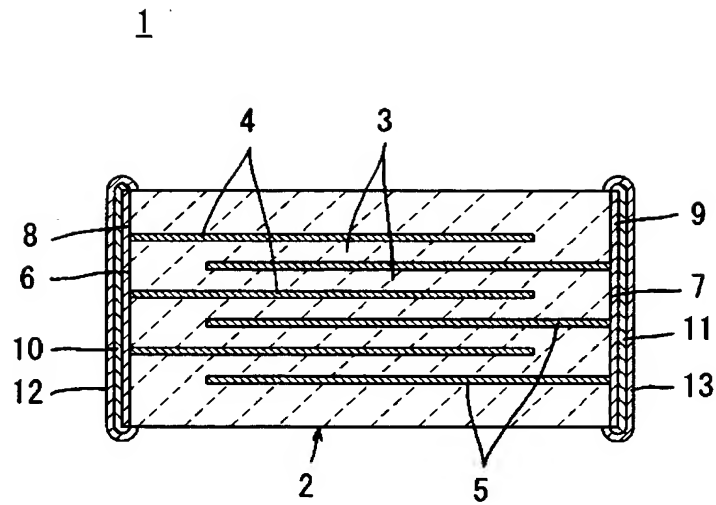
- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極
- 21  $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$  からなる結晶粒子
- 22  $\text{Ba-Ti-Si-O}$  結晶性酸化物からなる結晶粒子



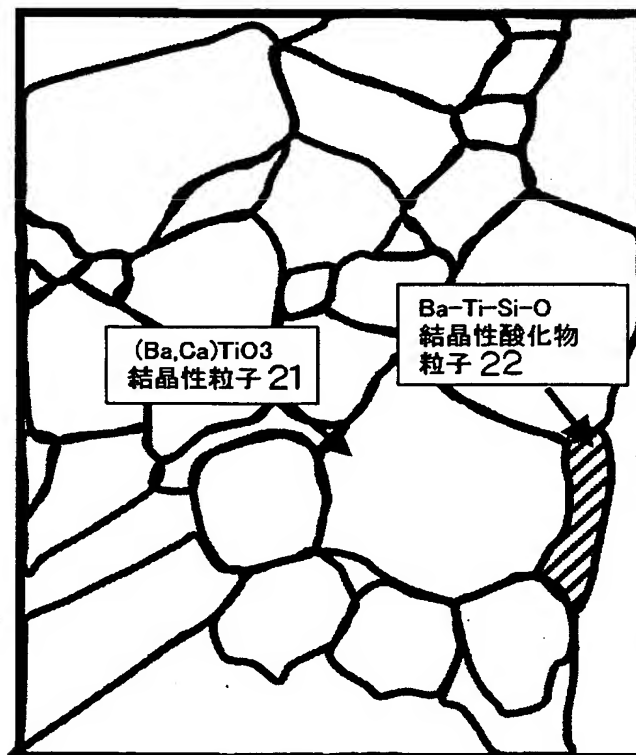
【書類名】

図面

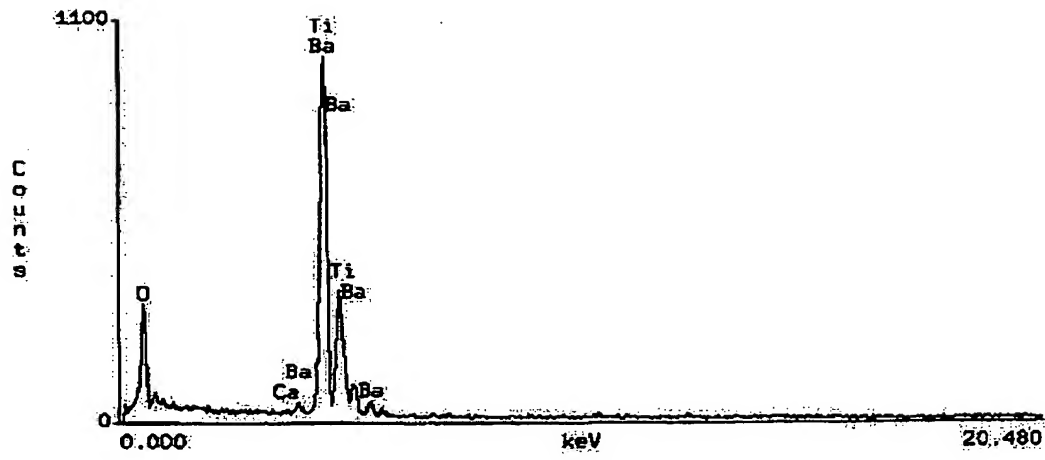
【図 1】



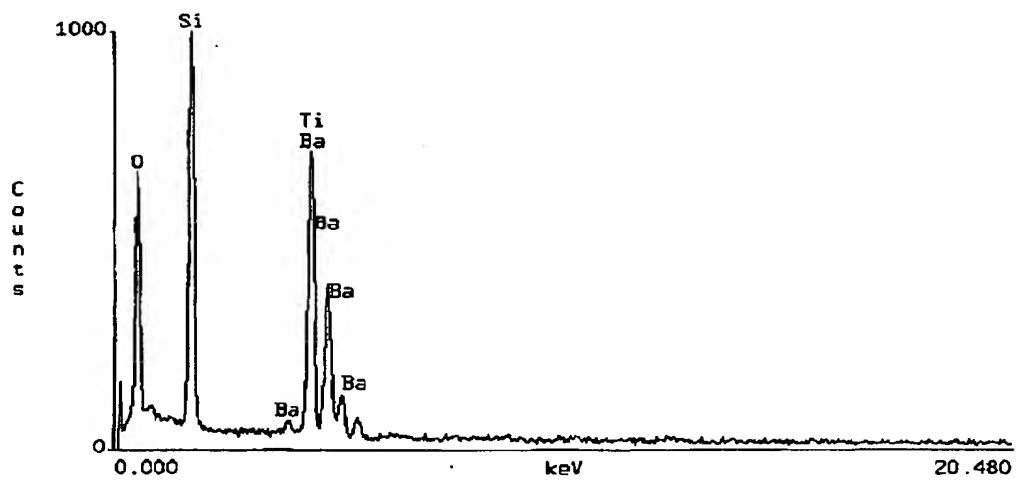
【図 2】



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 還元性雰囲気での焼成によって得られるものであって、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成したとき、誘電体セラミック層を薄層化しても、高い信頼性が得られる誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界および三重点とを備える、誘電体セラミックであって、結晶粒子として、 $ABO_3$ （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種）で表されるペロブスカイト型化合物からなるペロブスカイト型化合物粒子21と、少なくともBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物からなる結晶性酸化物粒子22とを備え、三重点のうち、80%以上の個数の三重点については、その断面積が $8\text{ nm}^2$ 以下である。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 3 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 3 1 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住 所

京 都 府 長 岡 京 市 天 神 二 丁 目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株 式 会 社 村 田 製 作 所